



Zusatzpatent zum Patent: —

Anmeldetag: 17. IV. 1969 (WP 12 o / 139 282)

Priorität: —

Ausgabetag: 05. VIII. 1970

Kl.: 12 o, 14

Int. Cl.: C 07 c

Erfinder zugleich Inhaber:

Dr. Hans Baltz
Dr. Karl-Klaus Moll
Dr. Karl Pelzing

Verfahren zur Reinigung der durch Ammoxydation von Xylofen erhaltenen Isophthalsäure- und bzw. oder Terephthalsäuredinitrile

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Isophthalsäuredinitril und Terephthalsäuredinitril sowie deren Gemischen, wie sie durch Ammoxydation von Xylofen erhalten werden, mittels Vakuumdestillation.

Die aus der Ammoxydation von Xylofen stammenden Isophthalsäure- und Terephthalsäuredinitrile sowie deren Gemische enthalten je nach Reinheit der Ausgangsprodukte und Wahl der Reaktionsbedingungen Verunreinigungen, wie aromatische Kohlenwasserstoffe, Benzoesäurenitril, Methylbenzoesäurenitril, Cyanobenzoesäurenitrile, Phthalsäuren und ihre Mono- und Diamide, Cyanobenzoesäuren und ihre Amide, Phthalimid, höherkondensierte aromatische Verbindungen, Wasser, Ammoniumcarbonat, Ammoniumsalze der obengenannten Säuren u. a. m.

Die Isophthalsäure- und bzw. oder Terephthalsäuredinitrile dienen als Ausgangsprodukte zur Herstellung von Xylylendiaminen, die ihrerseits vorwiegend zu Plast- und Faserpolyamiden weiterverarbeitet werden. Die Herstellung der Xylylendiamine erfolgt durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Phthalsäuredinitrile. Um diese Hydrierung im technischen Maßstab in wirtschaftlicher Weise durchführen zu können, sind äußerst reine Phthalsäuredinitrile erforderlich. Verunreinigte Dinitrile beeinträchtigen bei der Hydrierung die Lebensdauer der Katalysatoren und führen zu verunreinigten Xylylendiaminen, die je nach dem Grad der Verunreinigung für die Polymerisation zu Plast- und Faserpolyamiden nur bedingt geeignet sind.

Zur Reinigung der Isophthalsäure- und Terephthalsäure-

dinitrile und ihrer Gemische sind zahlreiche Verfahren bekannt. So ist es bekannt, die Phthalsäuredinitrile mit Wasser auszuschlämmen und mit Dampf oder Inertgasen auszublasen (britische Patentschrift 803 172). Ferner ist es bekannt, die Phthalsäuredinitrile mit Wasser, Alkoholen, Säuren (WD-AS 1 101 389, 1 106 309, japanische AS 2542/65) oder mit wäßrigen alkalischen Lösungen (japanische AS 10856/67) zu waschen. Weiterhin ist es bekannt, die Phthalsäuredinitrile aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln umzukristallisieren (USA-Patentschrift 3 206 378), sie durch Azeotropdestillation mit Alkandiolen (japanische AS 17 011 67) oder auch durch Adsorption an Aktivkohle oder Silicagel (UdSSR-Patentschrift 194 808) zu reinigen. Alle diese Verfahren sind mehr oder minder aufwendig und ergeben bei größeren Phthalsäuredinitrilverlusten einen nur unzureichenden Reinigungseffekt, so daß die nach diesen Methoden gereinigten Dinitrile nur bei kurzer Lebensdauer des Katalysators kontinuierlich zu den entsprechenden Xylylendiaminen hydriert werden können, die sich infolge der noch darin enthaltenen Verunreinigungen nicht oder nur begrenzt als Monomere für die Herstellung von Plast- oder Faserpolyamiden eignen. Schließlich sind noch Verfahren zur Reinigung von Phthalsäuredinitrilen bekannt, wonach die Dinitrile einer Destillation unter Atmosphärendruck bzw. einer Vakuumdestillation unterworfen werden (britische Patentschrift 1 106 349, USA-Patentschrift 3 206 378). Bei diesen Verfahren treten im Verlauf der Destillation hochsiedende und sauerstoffhaltige Stoffe auf, die bei einer

Durchführung im technischen Maßstab zu beträchtlichen Verlusten und zu apparativen Störungen führen.

Zweck der Erfindung ist es, die bei den bekannten Vakuumdestillationsverfahren zur Reinigung von Phthalsäuredinitrilen auftretenden Nachteile zu vermeiden.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Vakuumdestillationsverfahren zur Reinigung von durch Ammoxydation von Xylole erhaltenen Isophthalsäure- und Terephthalsäuredinitrilen oder deren Gemischen zu schaffen, das es gestattet, in störungsfreiem Betrieb unter weitestgehender Vermeidung von Produktverlusten hochreine Dinitrile zu erhalten.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die zu reinigenden, durch Ammoxydation von Xylole erhaltenen Isophthalsäure- und bzw. oder Terephthalsäuredinitrile einer Vakuumdestillation unterworfen werden und die Destillation erfindungsgemäß mit praktisch wasserfreien isomeren Phthalsäuredinitrilen bei Temperaturen von 155 bis 250°C und Drücken von 25 bis 375 Torr durchgeführt wird.

Die Erfindung beruht auf der neuen Erkenntnis, daß schon bei geringem Wassergehalt in den zu reinigenden isomeren Phthalsäuredinitrilen bei der Destillation bereits bei Temperaturen oberhalb 70°C die Bildung hochsiedender und sauerstoffhaltiger Stoffe hervorgerufen wird, die die Ursache der Verstopfung der Apparatur und der Verminderung der Ausbeuten an gereinigtem Produkt sind.

Werden die zu reinigenden Isophthalsäure- und bzw. oder Terephthalsäuredinitrile aus der Ammoxydation von Xylole in wasserhaltigem Zustand abgezogen, so müssen sie erfindungsgemäß vor ihrem Einsatz in die Destillation praktisch vollständig entwässert werden, was in der verschiedensten Weise durchgeführt werden kann. So können die wasserhaltigen isomeren Phthalsäuredinitrile vor ihrem Einsatz in die Destillation durch Waschen mit einem mit Wasser gut mischbaren, leichtflüchtigen Lösungsmittel, wie Methanol, Äthanol oder Propanol, vom Wasser befreit werden. Sie können zwecks Entwässerung auch einer Azeotropdestillation mit einer wasserdampflichten Zusatzkomponente, wie Benzol, Toluol oder Xylol, unterworfen oder aber auch durch Vakuumtrocknung bei 70 bis 80°C entwässert werden. Vorteilhafterweise wird man in die Destillation solche Isophthalsäure- und bzw. oder Terephthalsäuredinitrile einsetzen, die aus den Reaktionsprodukten der Ammoxydation von Xylole durch Abkühlen derselben auf knapp über den Taupunkt des Wassers unmittelbar praktisch wasserfrei gewonnen werden.

Beispiel 1:

3125 g eines Gemisches von Isophthalsäure- und Terephthalsäuredinitril, das durch Ammoxydation eines Gemisches von 85% m-Xylol und 15% p-Xylol mit Sauerstoff in Form von Luft und Ammoniak an vanadiumpentoxidhaltigen Katalysatoren erhalten wurde und 1,9 Gew.-% Wasser sowie 2,6 Gew.-% andere, vorwiegend sauerstoffhaltige, Verbindungen als Verunreinigungen enthielt, wurden mit 500 g Benzol azeotrop entwässert und nach der destillativen Abtrennung des Benzols bei einem Druck von 58 Torr und 187°C der Destillation unterworfen. Es wurden 2983 g (98,9 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Dinitril) eines farblosen, lichtbeständigen und sauerstofffreien Produktes erhalten, das aus 84,7 Gew.-% Isophthalsäuredinitril und

15,3 Gew.-% Terephthalsäuredinitril bestand und das sich hervorragend für die Hydrierung zu den entsprechenden Xylylendiaminen eignet.

Zum Vergleich wurden 3095 g des oben beschriebenen Gemisches von Isophthalsäure- und Terephthalsäuredinitril ohne eine weitgehende Entwässerung bei einem Druck von 58 Torr und 187°C der Destillation unterworfen. Es wurden 2659 g (89,0 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Dinitril) eines farblosen, nicht lichtbeständigen und 0,072 Gew.-% Sauerstoff enthaltenden Produktes erhalten, das aus 85,2 Gew.-% Isophthalsäuredinitril und 14,8 Gew.-% Terephthalsäuredinitril bestand und das sich nur begrenzt für die Hydrierung zu den entsprechenden Xylylendiaminen eignet.

Beispiel 2:

3212 g eines Gemisches von Isophthalsäure- und Terephthalsäuredinitril, das durch Ammoxydation eines Gemisches von 85% m-Xylol und 15% p-Xylol mit Sauerstoff in Form von Luft und Ammoniak an vanadiumpentoxidhaltigen Katalysatoren erhalten wurde und 5,7 Gew.-% Wasser, 1,9 Gew.-% andere, vorwiegend sauerstoffhaltige Verbindungen sowie 2,7 Gew.-% Tolunitril als Verunreinigungen enthielt, wurden mit 650 ml Methanol innig vermischt. Der Kristallbrei wurde bei 0°C trocken zentrifugiert und bei einem Druck von 62 Torr und 188°C der Destillation unterworfen. Es wurden 2894 g (97,4 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Dinitril) eines farblosen, lichtbeständigen und sauerstofffreien Produktes erhalten, das aus 85 Gew.-% Isophthalsäuredinitril und 15,0 Gew.-% Terephthalsäuredinitril bestand und das sich gut für die Hydrierung zu den entsprechenden Xylylendiaminen eignet.

Beispiel 3:

2990 g des im Beispiel 2 beschriebenen Gemisches von Isophthalsäure- und Terephthalsäuredinitril wurden bei einer Temperatur von 60°C und einem Druck von 1,5 Torr getrocknet. Der Wassergehalt ging auf 0,16 Gew.-% zurück. Das getrocknete Produkt wurde einer Destillation bei 62 Torr und 188°C unterworfen. Es wurden 2688 g (98,5 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Dinitril) eines farblosen, lichtbeständigen und sauerstofffreien Produktes erhalten, das aus 85,7 Gew.-% Isophthalsäuredinitril und 14,3 Gew.-% Terephthalsäuredinitril bestand und sich gut für die Hydrierung zu den entsprechenden Xylylendiaminen eignet.

Beispiel 4:

3012 g eines Reaktionsproduktes der Ammoxydation eines Gemisches von 85% m-Xylol und 15% p-Xylol mit Sauerstoff in Form von Luft und Ammoniak an vanadiumpentoxidhaltigen Katalysatoren wurden kurz oberhalb des Taupunktes des Wassers kondensiert. Das Reaktionsprodukt enthielt 0,09 Gew.-% Wasser und 2,1 Gew.-% andere Verunreinigungen. Bei einem Druck von 68 Torr und 190°C wurde dieses Gemisch der Destillation unterworfen. Es wurden 2888 g (98,0 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Dinitril) eines farblosen, lichtbeständigen, sauerstofffreien Produktes erhalten, das aus 83,7 Gew.-% Isophthalsäuredinitril und 16,3 Gew.-% Terephthalsäuredinitril bestand und das sich gut für die Hydrierung zu den entsprechenden Xylylendiaminen eignet.

Beispiel 5:

3214 g eines Reaktionsproduktes der Ammoxydation eines Gemisches von 70% m-Xylol und 30% p-Xylol mit Sauerstoff in Form von Luft und Ammoniak an vanadiumoxidhaltigen Katalysatoren wurden knapp oberhalb des Taupunktes des Wassers kondensiert. Das Reaktionsprodukt enthielt 0,11 Gew.-% Wasser und 1,7 Gew.-% andere Verunreinigungen. Bei einem Druck von 56 Torr und 185°C wurde dieses Gemisch der Destillation unterworfen. Es wurden 3090 g (97,9 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Dinitril) eines farblosen, lichtbeständigen, sauerstofffreien Produktes erhalten, das aus 69,7 Gew.-% Isophthalsäuredinitril und 30,3 Gew.-% Terephthalsäuredinitril bestand und das sich gut für die Hydrierung zu den entsprechenden Xylylendiaminen eignet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Reinigung der durch Ammoxydation von Xylole erhaltenen Isophthalsäure- und bzw. oder Terephthalsäuredinitrile mittels Vakuumdestillation, dadurch gekennzeichnet, daß die Destillation mit praktisch wasserfreien isomeren Phthalsäuredinitrilen bei Temperaturen von 155 bis 250°C und Drücken von 25 bis 375 Torr durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zu reinigenden Isophthalsäure- und bzw. oder Terephthalsäuredinitrile aus Ammoxydation von Xylole in wasserhaltigem Zustand abgezogen und vor ihrem Einsatz in die Destillation praktisch vollständig entwässert werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in die Destillation solche Isophthalsäure- und bzw. oder Terephthalsäuredinitrile eingesetzt werden, die aus den Reaktionsprodukten der Ammoxydation von Xylole durch Abkühlen derselben auf knapp über den Taupunkt des Wassers unmittelbar praktisch wasserfrei gewonnen werden.

THIS PAGE BLANK (USPTO)